

WATER DISPERSION-TYPE COMPOSITION FOR WATER- AND OIL- REPELLENT AGENT, AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000160149
Publication date: 2000-06-13
Inventor: OHARU KAZUYA; SUGIMOTO SHUICHIRO;
MAEKAWA TAKASHIGE
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: C09K3/18; C08F2/24
- european:
Application number: JP19980340286 19981130
Priority number(s):

Also published as:

JP2000160149 (A)

Abstract of JP2000160149

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of manifesting properties such as excellent stability and color fastness to dyeing by carrying out the emulsion polymerization of a raw material composition comprising a specific polymerizable monomer, a surfactant and an aqueous medium to disperse the polymer in the aqueous medium.

SOLUTION: This water-dispersion type composition having a polymer having the polymerization unit of (A) (i) a polymerizable monomer consisting of a (meth)acrylate having a polyfluoroalkyl group or (ii) polymerizable monomers comprising the component (i) and a polymerizable monomer without the component (i), dispersed in (C) an aqueous medium is obtained by emulsifying a raw material composition comprising the component A, (B) a surfactant selected from nonionic, cationic and amphoteric surfactants, and the component C under pressure, and polymerizing the obtained emulsion. The component (ii) is preferably a liquid or solid polymerizable monomer when carrying out the emulsification under the pressure, and preferably consists essentially of a 1-20C alkyl (meth)acrylate or a 5-8C cycloalkyl (meth)acrylate.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-160149

(P2000-160149A)

(43) 公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51) Int. C1. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 K	3/18	1 0 2	C 0 9 K 3/18 1 0 2 4H020
C 0 8 F	2/24		C 0 8 F 2/24 Z 4J002
// C 0 8 F	220/18		220/18 4J011
	220/24		220/24 4J100
C 0 8 L	33/14	C 0 8 L 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L

(全14頁)

(21) 出願番号 特願平10-340286

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(22) 出願日 平成10年11月30日(1998.11.30)

(72) 発明者 大春 一也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 杉本 修一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 前川 隆茂

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】撥水撥油剤用水分散型組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】重合補助溶剤を用いなくても優れた性能を發揮する撥水撥油剤用水分散型組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル等の重合性単量体(A)、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤、および水媒体を含む原料組成物を加圧下で乳化し、つぎに重合させて、重合性単量体(A)の重合単位を含む重合体(X)が水媒体中に分散した水分散型組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記重合性单量体(A)、下記界面活性剤(B)、および水媒体(C)を含む原料組成物を加圧下で乳化し、つぎに重合させて、重合性单量体(A)の重合単位を含む重合体(X)が水媒体(C)中に分散した水分散型組成物とすることを特徴とする撥水撥油剤用水分散型組成物の製造方法。

重合性单量体(A)：ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(a¹)からなる重合性单量体、または、ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(a¹)とポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(a¹)以外の重合性单量体(a²)とからなる重合性单量体。

界面活性剤(B)：ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤から選ばれる界面活性剤。

【請求項2】重合性单量体(a²)が、加圧下で乳化する際の条件において、液体または固体の重合性单量体である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】重合性单量体(a²)が、下記重合性单量体(a²¹)を必須とする請求項2に記載の製造方法。

重合性单量体(a²¹)：アルキル基の炭素数が1～20であるアルキル(メタ)アクリレート、または、シクロアルキル基の炭素数が5～8であるシクロアルキル(メタ)アクリレート。

【請求項4】加圧下で乳化した後に、乳化条件において気体である重合性单量体(a³)を導入してから重合させる請求項2または3に記載の製造方法。

【請求項5】界面活性剤(B)が、ノニオン性界面活性剤および/またはカチオン性界面活性剤である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】界面活性剤(B)が、下記界面活性剤(b¹)、下記界面活性剤(b²)、界面活性剤(b³)、および下記界面活性剤(b⁴)から選ばれる請求項5に記載の製造方法。

界面活性剤(b¹)：ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカボリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b²)：分子中に1個以上の炭素一炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b³)：オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b⁴)：置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤。

【請求項7】界面活性剤(B)の量が重合性单量体

(A)の総量に対して0.1～10重量%である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】原料組成物が、さらに下式13で表される化合物を含む請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。ただし、式13中のR¹⁴は炭素数6～18のアルキル基を示す。

R¹⁴-SH···式13

【請求項9】ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(a¹)の量が、重合性单量体(A)の総量に対して40～100重量%である請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】重合体(X)の平均粒子径が0.03～0.25μmである請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】請求項1～10のいずれかに記載の方法で製造された撥水撥油剤用水分散型組成物。

【請求項12】請求項11に記載の組成物で被処理物を処理して得られた処理物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水撥油剤用水分散型組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、ポリフルオロアルキル基(以下、R²基と記す。)を有する重合性单量体の重合単位を有する重合体を、水系溶媒中に分散させて水系分散液としたもの、有機溶剤に溶解させて有機溶液としたもの、または有機溶媒中に分散させて溶剤系分散液としたものを、繊維製品等に処理して、それらの表面に撥水撥油性を付与する技術が知られている。これらのうち、近年では、作業環境上の問題や環境に対する影響等の問題から、水系分散液としたものが推奨されている。

【0003】水系分散液を製造する際に、水に難溶性であるR²基を有する(メタ)アクリレートを水系媒体中で重合させて直接水系分散液を製造する場合には、R²基を有する(メタ)アクリレートとの相溶性が高くかつ水溶性である有機溶剤を、重合補助溶剤として水系媒体中に加えるのが一般的である。しかし、重合補助溶剤の使用は、作業上の問題や環境上の問題があった。

【0004】この問題に対して、R²基を有する(メタ)アクリレートとアニオン性界面活性剤を、重合補助溶剤を含まない水媒体中に加えた原料組成物をまず超音波処理し、つぎに乳化重合を行う方法により、水系分散液を製造する方法(特開平5-17538)が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、該方法で得られた水系分散液はアニオン性界面活性剤を含むものであり、これを繊維処理した場合には、充分な撥水撥油性能が発現せず、また撥水撥油性能の耐久性も不十分であ

り、さらに水系分散液の安定性が低い問題があった。しかし、この問題を解決するには、アニオン性界面活性剤を除く必要があり、余分な手間を要する問題があった。

【0006】また、重合補助溶剤を用いずに乳化重合を行って得た重合体中の、R^z基を有する(メタ)アクリレートの重合単位の割合は低く、該重合体を含む繊維処理剤は、充分な撥水撥油性を発現しない問題もあった。さらに、上記問題を解決する目的で、原料組成物に超音波処理を施した後に乳化重合を行った場合にも、安定な水系分散液が得られない問題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、環境上または作業環境上の問題がある重合補助溶剤を用いることなく、安定性、染色堅牢度、耐水圧性等の性能に優れた撥水撥油剤用分散型組成物を提供しうる製造方法、および該方法で製造された撥水撥油剤用分散型組成物、を提供する。

【0008】すなわち本発明は、下記重合性单量体

(A)、下記界面活性剤(B)、および水媒体(C)を含む原料組成物を加圧下で乳化し、つぎに重合させて、重合性单量体(A)の重合単位を含む重合体(X)が水媒体(C)中に分散した分散型組成物とすることを特徴とする撥水撥油剤用分散型組成物の製造方法、および該方法で製造された撥水撥油剤用分散型組成物を提供する。

重合性单量体(A)：R^z基を有する(メタ)アクリレート(a¹)からなる重合性单量体、または、R^z基を有する(メタ)アクリレート(a¹)とR^z基を有する(メタ)アクリレート(a¹)以外の重合性单量体(a²)とからなる重合性单量体。

界面活性剤(B)：ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤から選ばれる界面活性剤。

【0009】

【発明の実施の形態】本明細書において、アクリレートとメタクリレートとを総称して(メタ)アクリレートと記す。(メタ)アクリルアミド等の表記についても同様である。本発明における重合性单量体(A)は、R^z基を有する(メタ)アクリレート(a¹)からなる重合性单量体、または、R^z基を有する(メタ)アクリレート(a¹)と該(a¹)以外の重合性单量体からなる重合性单量体、である。R^z基を有する(メタ)アクリレート(a¹)とは、R^z基が(メタ)アクリレートのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。

【0010】R^z基は、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。R^z基の炭素数は2～20が好ましく、6～16が特に好ましい。R^z基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が特に好ましい。分岐構造である場合には、分岐部

分がR^z基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1～4程度の短鎖であるのが好ましい。

【0011】R^z基はフッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、R^z基中の炭素一炭素結合間に、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。R^z基の末端部分の構造としては、-CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-CF₂H、-CFH₂、-CF₂Cl等が挙げられ、-CF₂Clが好ましい。

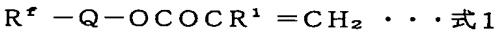
【0012】R^z基中のフッ素原子の数は、[(R^z基中のフッ素原子数)/(R^z基と同一炭素数の対応するアルキル基中に含まれる水素原子数)]×100(%)で表現した場合に、60%以上が好ましく、80%以上が特に好ましい。さらにR^z基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基(すなわちペルフルオロアルキル基)、またはペルフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。

【0013】ペルフルオロアルキル基の炭素数は2～20が好ましく、6～16が特に好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数が少ないと、撥水性能および撥油性能が低下する傾向があり、ペルフルオロアルキル基の炭素数が多いとR^z基を有する(メタ)アクリレートの取扱いが困難になるおそれがある。

【0014】R^z基の具体例としては、以下の基が挙げられる。C₄F₉-[F(CF₂)₄-]、(CF₃)₂CF₂F-、(CF₃)₃C-、CF₃CF₂CF(CF₃)₂-等の構造異性の基のいずれであってもよい]、C₆F₁₁-[たとえばF(CF₂)₅-]、C₆F₁₃-[たとえばF(CF₂)₆-]、C₇F₁₅-[たとえばF(CF₂)₇-]、C₈F₁₇-[たとえばF(CF₂)₈-]、C₉F₁₉-[たとえばF(CF₂)₉-]、C₁₀F₂₁-[たとえばF(CF₂)₁₀-]、C₁₂F₂₅-[たとえばF(CF₂)₁₂-]、C₁₄F₂₉-[たとえばF(CF₂)₁₄-]、C₁₆F₃₃-[たとえばF(CF₂)₁₆-]、H(CF₂)_j- (ここで、jは1～16の整数)、Cl(CF₂)_k- (ここで、kは1～16の整数)、(CF₃)₂CF(CF₂)_m- (ここで、mは1～13の整数)等。

【0015】R^z基が、炭素一炭素結合間にエーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入された基、である場合の具体例としては、以下の基が挙げられる。F(CF₂)₅OCF(CF₃)₂-、F[CF(CF₃)CF₂O]_yCF(CF₃)CF₂CF₂-、F[CF(CF₃)CF₂O]_zCF(CF₃)₂-、F[CF(CF₃)CF₂O]_uCF₂CF₂-、F(CF₂CF₂CF₂O)_vCF₂CF₂-、F(CF₂CF₂O)_wCF₂CF₂-、F(CF₂)₅SCF(CF₃)₂-、F[CF(CF₃)CF₂S]_yCF(CF₃)CF₂CF₂-、F[CF(CF₃)CF₂S]_z-

$\text{CF}(\text{CF}_3) -$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{S}]_u\text{C}$
 $\text{F}_2\text{CF}_2 -$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S})_v\text{CF}_2\text{C}$ 。
 $\text{F}_2 -$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S})_w\text{CF}_2\text{CF}_2 -$ （ただし、yおよびzは独立に1～10の整数、uは2～6の整数、vは1～11の整数、wは1～11の整数）等。
【0016】 R^x 基を有する（メタ）アクリレート（a¹）としては、下式1で表される化合物が好ましい。ただし、式1において R^x は R^x 基、Qは2価有機基、R¹は水素原子またはメチル基を示す。



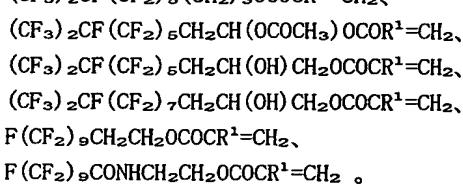
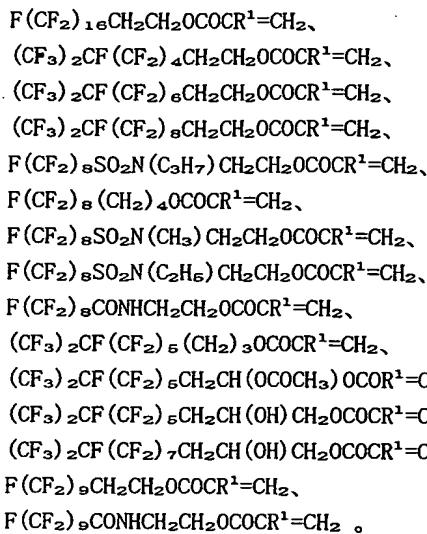
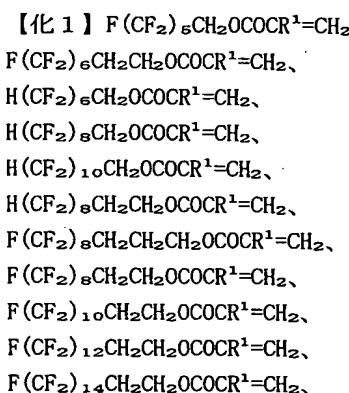
【0017】式1における R^x 基は、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子を含まない R^x 基が好ましく、ペルフルオロアルキル基が特に好ましく、とりわけ—(CF_2)_nF（ただし、nは1～16の整数であり、4～16の整数が好ましく、6～12の整数が特に好ましい。）で表される基が好ましい。

【0018】式1におけるQとしては、—(CH_2)_{p+q}—、—(CH_2)_pCONR^a(CH_2)_q—、—(CH_2)_pOCONR^a(CH_2)_q—、—(CH_2)_pSO₂NR^a(CH_2)_q—、—(CH_2)_pNHCONH(CH_2)_q—、—(CH_2)_pCH(OH)(CH_2)_q—、—(CH_2)_pCH(OCOR^a)(CH_2)_q—等が好ましい。ただし、R^aは水素原子またはアルキル基を示す。pおよびqは、独立に0以上の整数を示し、p+qは1～22の整数である。

【0019】さらに化合物（式1）は、Qが—(CH_2)_{p+q}—、—(CH_2)_pCONR^a(CH_2)_q—、または—(CH_2)_pSO₂NR^a(CH_2)_q—であり、かつ、qが2以上の整数であり、かつ、p+qが2～6である場合が好ましく、p+qが2～6である場合の—(CH_2)_{p+q}—、（すなわち、エチレン基～ヘキサメチレン基）である場合の化合物（式1）が特に好ましい。化合物（式1）におけるQと結合する R^x の炭素原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。

【0020】 R^x 基を有する（メタ）アクリレート（a¹）としては、下記化合物が挙げられる。ただし、R¹は水素原子またはメチル基を示す。

【0021】



【0022】重合性单量体（A）は、 R^x 基を有する（メタ）アクリレート（a¹）を2種以上含んでいてよい。その場合には、炭素数の異なる R^x 基を有する（メタ）アクリレート（a¹）の混合物であるのが好ましい。また、重合性单量体（A）は、 R^x 基を有する（メタ）アクリレート（a¹）のみからなってもよく、該（a¹）と該（a¹）以外の重合性单量体（a²）とからなっていてもよい。

【0023】重合性单量体（a²）としては、公知または周知の重合性单量体が挙げられ、重合性不饱和基を1個または2個有する重合性单量体が好ましい。さらに、重合性单量体（a²）としては、加压下で乳化する際の条件において液体である重合性单量体または固体である重合性单量体が好ましい。該重合性单量体としては、下記重合性单量体（a²¹）および/または下記重合性单量体（a²²）が好ましく、とりわけ、重合性单量体（a²¹）を必須とするのが好ましい。

【0024】重合性单量体（a²¹）：アルキル基の炭素数が1～20であるアルキル（メタ）アクリレート、または、シクロアルキル基の炭素数が5～8であるシクロアルキル（メタ）アクリレート。
重合性单量体（a²²）： R^x 基を有する（メタ）アクリレート（a¹）および重合性单量体（a²¹）以外の重合性单量体。

【0025】重合性单量体（a²¹）が、アルキル基の炭素数が1～20であるアルキル（メタ）アクリレートである場合、該アルキル基は、直鎖構造であっても、分岐構造であってもよい。重合性单量体（a²¹）は2種以上であってもよく、2種以上である場合には、アルキル基部分の構造が異なる2種以上からなっていてよい。重合性单量体（a²¹）が、シクロアルキル基の炭素数が5～8であるシクロアルキル（メタ）アクリレートである場合、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が好ましい。

【0026】重合性单量体（a²¹）は、アルキル基の炭

素数が1～18であるアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、メチル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、または2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が特に好ましい。

【0027】重合性单量体(a²²)としては、モノオレフィン、ハログン化ビニル、ハログン化ビニリデン、カルボン酸ビニル、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、(置換アルキル)ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ジオレフィン、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、アジリジニルアルキル(メタ)アクリレート、アルアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、カルボン酸アリル、N-ビニルカルバゾール、N-メチルマレイミド、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、置換アミノアルキル(メタ)アクリレート、およびブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレートから選ばれる重合性单量体が好ましい。

【0028】さらに、重合性单量体(a²²)としては、エチレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、(ハログン化アルキル)ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート(2-エチルヘキシル)エーテル、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0029】なお、重合性单量体(a²²)におけるブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとし

ては、ブロック化されたイソシアネート基を1個以上有する(メタ)アクリレートが好ましく、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートのイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造の化合物が好ましい。

【0030】ここで、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとしては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、または、イソシアネート基と結合しうる官能基を有する(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとを1個以上のイソシアネート基が残る割合で反応させて得られる反応生成物が好ましい。イソシアネート基と結合しうる官能基を有する(メタ)アクリレートとしては、水酸基を有する(メタ)アクリレートが好ましく、(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのモノまたはジエステルが特に好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンーアルキレンオキシド付加物、ペンタエリスリトールなどがある。

【0031】また、ポリイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類、およびポリイソシアネートのヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体等の変性体が好ましく、特に脂肪族イソシアネート類、および、そのヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体が好ましい。

【0032】ブロック化剤としては、アルキルケトオキシム類、フェノール類、アルコール類、β-ジケトン類、ラクタム類が好ましく、メチルエチルケトオキシム、ε-カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、マレイミド等が特に好ましく、とりわけ、メチルエチルケトオキシム等のアルキルケトオキシム類、ε-カプロラクタム等のラクタム類等が好ましく、特に解離温度が120～180℃となるブロック化剤が好ましい。

【0033】ブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレートの具体例としては、以下のものなどが挙げられる。2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基をε-カプロラクタムでブロックした化合物、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、イソホロンジイソシ

アネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、ノルボルネンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物。

【0034】重合性単量体(a^{22})としては、上記の重合性単量体(a^{22})のうち加圧下での乳化時の条件において、液体または固体である重合性単量体(以下、重合性単量体(a^{23})という。)を採用するのが好ましい。すなわち、原料組成物中に含まれる重合性単量体としては、重合性単量体(a^{23})を採用し、加圧下での乳化時の条件において気体である重合性単量体[以下、重合性単量体(a^3)と記す。]については、原料組成物を加圧下で乳化して乳化物とした後に、該乳化物中に導入するのが好ましい。

【0035】重合性単量体(a^3)としては重合性単量体(a^{22})として挙げたもののうち加圧下での乳化時の条件において気体である重合性単量体を選ぶのが好ましく、ハログン化ビニルが好ましく、特に塩化ビニルまたはフッ化ビニルが好ましく、とりわけ塩化ビニルが好ましい。

【0036】本発明における重合体(X)は、重合性単量体(a^{21})の重合単位または重合性単量体(a^3)の重合単位を必須とするのが好ましい。さらに重合体(X)は、重合性単量体(a^{21})の重合単位または重合性単量体(a^3)の重合単位とともに、重合性単量体(a^{23})の重合単位を有する重合体であるのが好ましい。

【0037】重合体(X)中の R^2 基を有する(メタ)アクリレート(a^1)の重合単位の割合は撥水撥油性能の点から40~100重量%が好ましく、特に40~90重量%が好ましく、とりわけ50~80重量%が好ましい。本発明の方法によれば、重合補助溶剤を用いなくても R^2 基を有する(メタ)アクリレート(a^1)の重合単位の割合を高くできる。また、重合体(X)中の重合性単量体(a^2)の割合は0~60重量%が好ましく、とりわけ10~60重量%が好ましい。

【0038】重合性単量体(a^2)のうち重合性単量体(a^{21})の重合単位の割合は、重合体(X)中に10~60重量%が好ましく、特に20~50重量%が好ましい。重合性単量体(a^3)の重合単位の割合は重合体(X)中に0.1~40重量%が好ましい。さらに重合性単量体(a^{23})の重合単位の割合は、重合性単量体(a^3)の重合単位の割合は重合体(X)中に0~20重量%が好ましい。重合体(X)の分子量は1000~*



【0045】式2中の R^2 は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。sは10~30の整数が好ましく、gは0~10の整数が好ましい。sが4以下、ま

*200000が好ましく、2000~100000が特に好ましい。

【0039】界面活性剤(B)としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤から選ばれる界面活性剤が用いられ、なかでもノニオン性界面活性剤および/またはカチオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤(B)としては、下記界面活性剤(b^1)、下記界面活性剤(b^2)、下記界面活性剤(b^3)、および下記界面活性剤(b^4)から選ばれるのが特に好ましく、とりわけ界面活性剤(b^1)が好ましい。

【0040】界面活性剤(b^1)は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

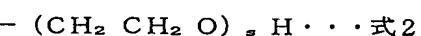
【0041】界面活性剤(b^1)におけるアルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数4~26であるのが好ましい。また、アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基、または2級アルカポリエニル基であってもよい。アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘキサデシル基、ベヘニル基(ドコシル基)、およびオレイル基(9-オクタデセニル基)等が挙げられる。

【0042】界面活性剤(b^1)は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルまたはポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルであるのが好ましい。界面活性剤(b^1)のポリオキシアルキレン部分は、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合には、それらの連なり方はブロックであることが好ましい。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基が2個以上連なった部分からなるのが好ましい。

【0043】界面活性剤(b^1)としては、下式2で表される化合物が好ましい。ただし下式2中の R^2 は炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のアルケニル基を示し、sは5~50の整数を示し、gは0~20の整数を示す。また、gとsとが2以上である場合、式2中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【0044】

【化2】



たはgが2以上となると、水に難溶性となり、水媒体(C)中に均一に溶解しにくくなるため、浸透性向上効果が低下するおそれがある。また、sが51以上となる

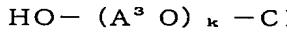
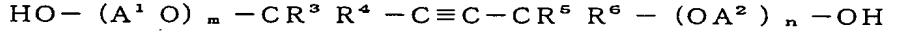
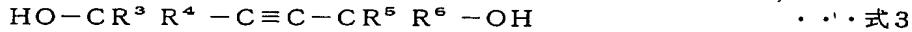
と親水性が高くなり、撥水性を低下させるおそれがある。

【0046】化合物(式2)の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、下式においてsおよびgは、上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【0047】

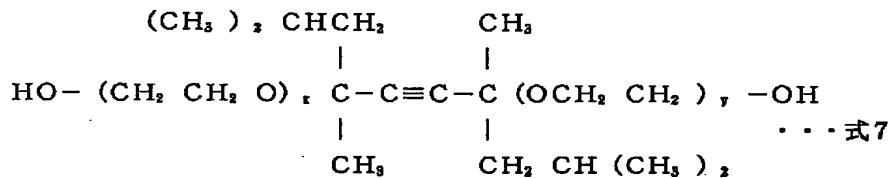
【化3】 $C_{18}H_{37}O [CH_2 CH (CH_3) O]_s - (CH_2 CH_2 O)_m H, C_{18}H_{35}O [CH_2 CH (CH_3) O]_s - (CH_2 CH_2 O)_m H, C_{16}H_{33}O [CH_2 CH (CH_3) O]_s - (CH_2 CH_2 O)_m H, C_{12}H_{25}O [CH_2 CH (CH_3) O]_s - (CH_2 CH_2 O)_m H, (C_8H_{17})_n (C_6H_{13}) CHO [CH_2 CH (CH_3) O]_s -- (CH_2 CH_2 O)_m H, C_{10}H_{21}O [CH_2 CH (CH_3) O]_s - (CH_2 CH_2 O)_m H.$

【0048】界面活性剤(b²)は、分子中に1個以上*



【0051】ただし、式3～式6中のA¹、A²、およびA³は、それぞれ独立に、アルキレン基を示し、mおよびnはそれぞれ0以上の整数を示し(m+n)は1以上の整数である。kは1以上の整数を示す。m、n、またはkがそれぞれ2以上である場合には、A¹、A²、およびA³は、それぞれ1種のアルキレン基のみからなっていても、2種以上のアルキレン基からなっていてもよい。

【0052】R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12のアルキル基が好ましい。これらの基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、およびイソブチル基などが挙げられ※



【0055】ノニオン性界面活性剤(式7)としては、xとyとの和の平均が10であるノニオン性界面活性剤、xが0でありかつyが0であるノニオン性界面活性剤、または式7のxとyとの和の平均が1.3であるノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0056】界面活性剤(b³)は、オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連

*の炭素一炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

【0049】界面活性剤(b²)は、分子中に1個の炭素一炭素三重結合、および1個もしくは2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。また、該ノニオン性界面活性剤は、部分構造としてポリオキシアルキレン部分を有していてもよい。ポリオキシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダム状に連なった部分、またはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがブロック状に連なった部分、が挙げられる。界面活性剤(b²)の具体例としては、下式3、下式4、下式5、または下式6で表される化合物が好ましい。

【0050】

【化4】

※る。

【0053】また、オキシアルキレン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分、またはオキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。また界面活性剤(b²)中のオキシアルキレン基の個数は、1～50が好ましい。さらに、界面活性剤(b²)としては、下式7で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、式7中のxおよびyはそれぞれ0以上の整数を示す。ノニオン性界面活性剤(式7)は1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0054】

【化5】

CH₃

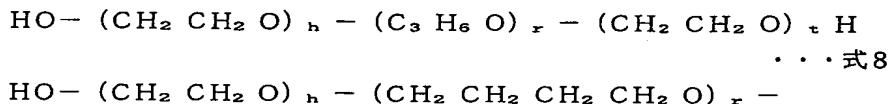
|

CH₂ CH (CH₃)₂

なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(b³)における炭素数3以上のオキシアルキレンとしては、オキシテトラメチレンおよび/またはオキシプロピレンが好ましい。

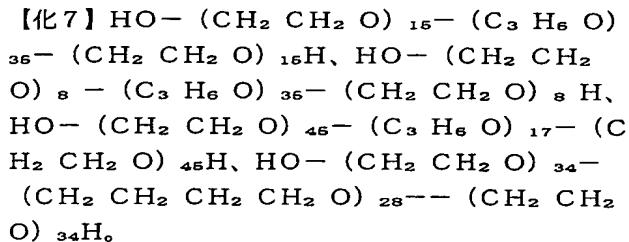
【0057】界面活性剤(b³)としては、下式8または下式9で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。なお式8および式9中のhは0～200

の整数、 r は 2~100 の整数、 t は 0~200 の整数を示し、 h が 0 である場合には t は 2 以上の整数、 t が 0 である場合には h は 2 以上の整数である。また、式 8 中の $-C_3H_6O-$ 部分は、 $-CH(CH_3)CH_2-$ であっても、 $-CH_2CH(CH_3)-$ であっても、 $-*$



【0059】さらに界面活性剤 (b^3) としては、下記のいずれかの化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0060】



【0061】界面活性剤 (b^4) は、置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤である。界面活性剤 (b^4) は、アンモニウム塩の窒素原子に結合する水素原子の 1 個以上が、アルキル基、アルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基に置換された化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましく、特に下式 10 で表される化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましい。



【0062】ただし、式 10 中の記号は以下の意味を示す。

R° : 4 つの R° は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1~22 のアルキル基、炭素数 2~22 のアルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基である。ただし、4 つの R° は同時に水素原子にはならない。

X^- : 対イオン。

【0063】 R° がアルキル基である場合には、炭素数 6~22 の長鎖アルキル基が好ましい。 R° が長鎖アルキル基以外のアルキル基である場合には、メチル基またはエチル基が好ましい。 R° がアルケニル基である場合には、炭素数 6~22 の長鎖アルケニル基が好ましい。また、 R° がポリオキシアルキレン基である場合には、ポリオキシエチレン基が好ましい。 X^- としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、または酢酸イオンが好ましい。

【0064】化合物 (式 10) としては、モノ (長鎖アルキル) アミン塩酸塩、モノ (長鎖アルキル) ジメチルアミン塩酸塩、モノ (長鎖アルキル) ジメチルアミン酢酸塩、モノ (長鎖アルケニル) ジメチルアミン塩酸塩、

* $CH(CH_3)CH_2-$ と $-CH_2CH(CH_3)-$ とが混在していてもよい。また、下式中のポリオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結している。

【0058】

【化6】



10 モノ (長鎖アルキル) ジメチルアミン・エチル硫酸塩、モノ (長鎖アルキル) トリメチルアンモニウムクロリド、ジ (長鎖アルキル) モノメチルアミン塩酸塩、ジ (長鎖アルキル) ジメチルアンモニウムクロリド、モノ (長鎖アルキル) モノメチルジ (ポリオキシエチレン) アンモニウムクロリド、ジ (長鎖アルキル) モノメチルモノ (ポリオキシエチレン) アンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0065】さらに、化合物 (式 10) としてはモノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ (長鎖アルキル) モノメチルジ (ポリエチレングリコール) アンモニウムクロリド、ジ (牛脂アルキル) ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナツアミン酢酸塩等が好ましい。

【0066】また、界面活性剤 (B) として、上記界面活性剤 (b^1) ~ (b^3) 以外のノニオン性界面活性剤 (以下、他のノニオン性界面活性剤という。) を使用する場合における他のノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物、ポリオールの脂肪酸エステル、分子中にアミンオキシド部分を有する化合物、またはポリオキシアルキレン脂肪酸アミドが好ましく挙げられる。

【0067】他のノニオン性界面活性剤のうちポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルにおける置換フェニル基としては、1 価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基、またはスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

【0068】さらに、ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルとしては、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテル、またはポリオキシエチレンモノ [(アルキル) (スチリル) フェニル] エーテルが好ましい。

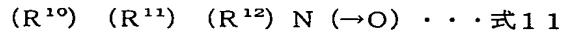
【0069】ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル)

エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ（ノニルフェニル）エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ（ノニルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（オクチルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（オレイルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ〔（ノニル）（スチリル）フェニル〕エーテル、ポリオキシエチレンモノ〔（オレイル）（スチリル）フェニル〕エーテル等が挙げられる。

【0070】ポリオールの脂肪酸エステルにおける、ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと（ポリエチレングリコール以外の）ポリオールとのエーテル等が挙げられる。

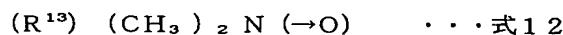
【0071】他のノニオン性界面活性剤のうちポリオールの脂肪酸エステルとしては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの1:1（モル比）エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との1:4（モル比）エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オクタデカン酸との1:1（モル比）エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オレイン酸との1:1（モル比）エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1（モル比）エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの（1または2）:1（モル比）エステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの（1または2）:1（モル比）エステルが挙げられる。

【0072】他のノニオン性界面活性剤のうち分子中にアミンオキシド部分を有する化合物としては、下式11で表される化合物が好ましい。



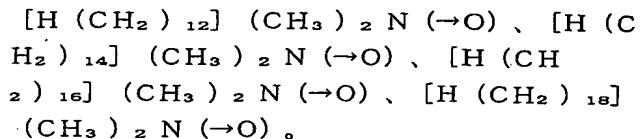
式11中のR¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、それぞれ独立に1価炭化水素基を示す。分子中にアミンオキシド部分（N→O）を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることがあるが、本発明においては、ノニオン性界面活性剤として扱う。該界面活性剤は、1種であっても2種以上であってもよい。

【0073】他のノニオン性界面活性剤のうち分子中にアミンオキシド部分を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤としては、特に下式12で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体（X）の分散安定性向上させることから好ましい。



式12中のR¹³は、炭素数6～22のアルキル基、炭素数6～22のアルケニル基、アルキル基（炭素数6～22）が結合したフェニル基、またはアルケニル基（炭素数6～22）が結合したフェニル基を示し、炭素数8～22のアルキル基または炭素数8～22のアルケニル基が好ましい。

【0074】ノニオン性界面活性剤（式12）の具体例としては、つきの化合物が挙げられる。



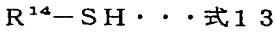
他のノニオン性界面活性剤のうちポリオキシアルキレン脂肪酸アミドとしては、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドが好ましい。

10 【0075】また、界面活性剤（B）として、両性界面活性剤を用いる場合における両性界面活性剤としては、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、酢酸ベタイン等が好ましい。その具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

【0076】界面活性剤（B）は、1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。イオン性の異なる界面活性剤を併用する場合には、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤、または、ノニオン性界面活性剤と両性界面活性剤との組み合わせが好ましい。また、界面活性剤（B）量は、撥水撥油性能が高くなることから重合性单量体（A）の総量に対して0.1～10重量%が好ましい。ただし、重合性单量体（A）が自己乳化性のある重合性单量体を含む場合には、界面活性剤（B）量を減らしてもよい。

【0077】本発明における水媒体（C）は、本質的に水のみからなるものであり、重合補助溶剤等の溶剤を含まない。本発明においては、特定の界面活性剤（B）を用いることにより、水媒体（C）を用いた場合においても、効率よく重合が実施でき、かつ、得られた分散型組成物は優れた撥水撥油性能を発揮する。水媒体（C）は、重合性单量体（A）の総量に対して100～500重量%が好ましい。

【0078】本発明における原料組成物中には、重合性单量体（A）、界面活性剤（B）、および水媒体（C）以外の成分（以下、他の成分という。）を含んでいてよい。他の成分としては、溶剤以外の成分であり、連鎖移動剤、ラジカル開始剤、有機酸、無機酸、無機塩等が挙げられる。本発明においては、連鎖移動剤を添加するのが好ましく、連鎖移動剤としては下式13で表される化合物が特に好ましい。ただし、下式13中のR¹⁴は炭素数6～18のアルキル基を示す。



【0079】連鎖移動剤として、化合物（式13）を用いると、水媒体（C）を用いた場合にも分子量制御が効率よく行われ、生成する重合体（X）の分子量分布が狭いため、目的に応じた性能を発揮する分子量に制御しや

すい利点がある。連鎖移動剂量は、重合体(X)の分子量にもよるが、重合性単量体(A)の総量に対して0.1~2重量%が好ましい。

【0080】上記のようにして調製された原料組成物は、加圧下で乳化する。加圧下での乳化は、高圧乳化装置を用いるのが好ましく、これにより重合性単量体

(A)のエマルションを生成しうる。加圧時の圧力としては 1.5 kg/cm^2 以上が好ましく、特に $10\sim500 \text{ kg/cm}^2$ が好ましく、とりわけ $100\sim500 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。また必要に応じて加圧乳化前に予備的に分散させておくことが高圧乳化の効率を高める。また、加圧時の原料組成物の温度は $30\sim70^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。加圧下での乳化は、原料組成物を加圧条件にするだけでも実施できるが、必要に応じて攪拌等を行ってもよい。高圧乳化機としては、マントンゴーリン、ハイドロシェア、マイクロフルイダイザ等が挙げられる。

【0081】原料組成物を加圧下で乳化することにより生成したエマルションは、粘度が低く、粒子径が小さく、熱力学的に安定である。エマルション中の重合性単量体(A)の粒子径は $0.01\sim0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\sim0.25 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0082】本発明においては、加圧乳化後の原料組成物を乳化重合法により重合させる。重合方法としては、一般的な乳化方法の手法を採用するのが好ましく、具体的には、加圧乳化後の原料組成物に重合開始剤を加えて重合させる方法が好ましい。重合開始剤としては特に限定されず、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩等の通常の重合開始剤、または γ 線等の電離性放射線等が使用できる。

【0083】重合体(X)中に、乳化条件において気体である前記重合性単量体(a^3)に基づく重合単位を含ませたい場合には、加圧乳化後に該重合性単量体(a^3)を原料組成物に導入してから重合反応を行うのが好ましい。重合反応の反応温度は $30\sim80^\circ\text{C}$ が好ましい。重合反応の反応時間は $4\sim70$ 時間が好ましい。

【0084】重合反応で得た反応生成物は、そのまま本発明の組成物としてもよく、必要に応じて水および/または有機溶剤で希釈してもよい。有機溶剤としては、プロピレンギリコール、ジプロピレンギリコール、トリプロピレンギリコール、ジプロピレンギリコールモノメチルエーテル、イソプロピルアルコール等が好ましい。

【0085】本発明の製造方法では、重合体(X)が水媒体(C)中に分散した水分散型組成物が得られる。水媒体(C)中に分散した重合体(X)は、粒子状で分散しているのが好ましく、重合体(X)の平均粒子径は、保存時の分散安定性が高いことから $0.03\sim0.25 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0086】本発明の撥水撥油剤用水分散型組成物は目的や用途等に応じて任意の濃度に希釈し、被処理物に適

用させる。被処理物への適用方法も、被処理物の種類や水分散型組成物の調製形態等に応じて任意の方法が採用できる。たとえば、浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、必要ならば適当な架橋剤とともに適用し、キュアリングを行ってもよい。

【0087】本発明の撥水撥油剤用水分散型組成物は、添加剤や夾雜物質が存在したとしても、優れた安定性および優れた撥水撥油性能の湿摩擦耐久性を発揮するため、必要に応じて、他の重合体、他の撥水剤、他の撥油剤、防虫剤、難燃剤、帶電防止剤、染料安定剤、防シワ剤等の添加剤を併用できる。

【0088】本発明の撥水撥油剤で処理される被処理物としては、特に限定されず、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、窯業製品、プラスチック等が挙げられ、繊維織物が好ましい。繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス織維、炭素織維等の無機繊維、またはこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

【0089】

【実施例】つぎに、実施例(例1~10)および比較例(例11~12)を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0090】【例1】(実施例)

2-(パーカロオルキル)エチルアクリレート[F(CF_2)_n $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2$]であり、nが6~16の混合物でnの平均値は9。以下FAと記す。](154g)、オクタデシルアクリレート(S t A、90g)、シクロヘキシルメタクリレート(CHM A、12.8g)、オクタデシルメルカプタン(S t S H、0.77g)、ポリオキシエチレンモノオレイルエーテル(P EO O E、15.4g)、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド(S t T MAC、5.1g)、イオン交換水(410g)を含む原料組成物を50℃で30分間攪拌した。該原料組成物を40~50℃に保ちながら高圧乳化機(マントンゴーリン)を用いて 200 kg/cm^2 で乳化した。乳化後のエマルション中の重合性単量体の平均粒子径は $0.23 \mu\text{m}$ であった。

【0091】つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50、0.5g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合を行い、平均分子量が9800である重合体を含む乳白色エマルションを得た。エマルションの固形分濃度は37.6重量%、エマルション中に含まれる重合体の平均粒子径は $0.11 \mu\text{m}$ であつ

た。

【0092】エマルションを固形分濃度が20重量%となるように水で希釈してこれを原液とした。さらに、原液量が5重量%になるように水を加え、つぎに、グリオキサール樹脂（住友化学社製商品名「スミテックスレジンMS-11」）が5重量%、触媒（住友化学社製商品名「スミテックスアクセレーター」）が2重量%となるように加えた処理液を得た。以下該処理液をT¹という。

【0093】[例2] (実施例)

FA (167 g)、StA (46.2 g)、N-メチロールアクリルアミド (NMAA, 5.1 g)、StSH (0.77 g)、PEOOE (15.4 g)、三重結合含有界面活性剤 (式7におけるxとyの合計が10である化合物、以下B¹と記す、5.1 g)、ポリオキシエチレンモノ (1-メチルウンデシル) エーテル (PEOLE, 5.1 g)、イオン交換水 (410 g) を含む原料組成物を50℃で30分間攪拌した。該原料組成物を40～50℃に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて200 kg/cm²で乳化した。乳化後のエマルション中の重合性単量体の平均粒子径は0.17 μmであった。

【0094】つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、V-50 (0.5 g) を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。その後塩化ビニル (VCL, 38.5 g) を加え、攪拌しながら60℃に昇温して15時間重合を行い、平均分子量が101000である重合体を含む乳白色エマルションを得た。エマルションの固形分濃度は37.8重量%、エマルション中に含まれる重合体の平均粒子径は0.08 μmであった。つぎに該エマルションから例1と同様の手順で処理液を得た。以下該処理液をT²という。

【0095】[例3] (実施例)

FA (154 g)、ジオクチルマレート (DOM, 16.7 g)、NMAA (6.4 g)、n-ドデシルメルカプタン (DSH, 0.5 g)、PEOOE (15.4 g)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック重合体 (式8におけるhが15、tが15、rが35である化合物。以下PEOPPOと記す、2.5 g)、StTMAC (5.1 g)、イオン交換水 (410 g) を含む原料組成物を50℃で30分間攪拌した。該原料組成物を40～50℃に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて200 kg/cm²で乳化した。乳化後のエマルション中の重合性単量体の平均粒子径は0.16 μmであった。

【0096】つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、V-50 (0.5 g) を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。その後VCL (53.9 g) を加え、攪拌しながら60℃に昇温して15時間重合を行い、平均分子量が141000である重合体を

含む乳白色エマルションを得た。エマルションの固形分濃度は37.6重量%、エマルション中に含まれる重合体の平均粒子径は0.08 μmであった。つぎに該エマルションから例1と同様の手順で処理液を得た。以下該処理液をT³という。

【0097】[例4] (実施例)

FA (154 g)、StA (95 g)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA, 7.7 g)、StSH (0.77 g)、ドデシルジメチルアミノキシド (L10 DMAO, 5.1 g)、ポリオキシエチレンモノ (オクチルフェニル) エーテル (PEOOPe, 15.4 g)、StTMAC (5.1 g)、イオン交換水 (410 g) を含む原料組成物を50℃で30分充分に攪拌した。該原料組成物を40～50℃に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて200 kg/cm²で乳化した。乳化後のエマルション中の重合性単量体の平均粒子径は0.21 μmであった。

【0098】つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、V-50 (0.5 g) を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合を行い、平均分子量が105000である重合体を含む乳白色エマルションを得た。エマルションの固形分濃度は38重量%、エマルション中に含まれる重合体の平均粒子径は0.12 μmであった。つぎに該エマルションから例1と同様の手順で処理液を得た。以下該処理液をT⁴という。

【0099】[例5～10] (実施例)

表1に示す重合性単量体、界面活性剤を用いて、例5、7、8については例1と同様の方法で、例6、9、10については例3と同様の方法で重合を行いエマルションを得て、該エマルションから例1と同様の手順で処理液T⁵～T¹⁰を得た。

【0100】[例11] (比較例)

FA (154 g)、StA (90 g)、CHMA (12.8 g)、StSH (0.77 g)、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (7.7 g)、イオン交換水 (410 g) を含む原料組成物を50℃で30分充分に攪拌した。該原料組成物を40～50℃に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて200 kg/cm²で乳化した。乳化後のエマルション中の重合性単量体の平均粒子径は0.25 μmであった。

【0101】つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、過硫酸アンモニウム (0.54 g) を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。攪拌しながら60℃に昇温して15時間重合を行い、平均分子量が99000である重合体を含む乳白色エマルションを得た。エマルションの固形分濃度は37.0重量%、エマルション中に含まれる重合体の平均粒子径は0.13 μmであった。つぎに該エマルションから例1と同様の手順で処理液を得た。以下該処理液をT¹¹という。

【0102】 [例12] (比較例)

1リットルのガラス製オートクレーブにFA(154 g)、StA(90 g)、CHMA(12.8 g)、StSH(0.77 g)、PEOOE(15.4 g)、StTMAC(5.1 g)、イオン交換水(410 g)を仕込み、50℃で1時間充分に攪拌した。ここにV-5*

*0(0.5 g)を加えた後、オートクレーブを窒素置換した。攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合を行つたが固形分が大量に沈降し、仕込みに対応するエマルションは得られなかつた。

【0103】

【表1】

例	重合性单量体 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	界面活性剤 (重量部)
1	FA/StA/CHMA (60/35/5)	StSH(0.3)	PEOOE(6)、StTMAC(2)
2	FA/StA/NMAA/VCL (65/18/2/15)	StSH(0.3)	PEOOE(6)、B ¹ (2) PEOLE(2)
3	FA/DOM/NMAA/VCL (70/6.5/2.5/21)	DSH(0.2)	PEOOE(6)、PEOPPO(1) StTMAC(2)
4	FA/StA/HEA (60/37/3)	StSH(0.3)	LDMAO(2)、PEOOPE(6) StTMAC(2)
5	FA/StA/EHMA/GMA/NMAA/CHPMA (60/15/15/2/2/1)	tDSH(0.2)	PEOOE(6)、PEOPPO(1) StTMAC(1)
6	FA/DOM/HEA/DMAA/HE6P/VCL (70/5/3/1/1/20)	tDSH(0.2)	B ¹ (6)、DTDMAC(1)
7	FA/StA/HEA/PEPA/HE6P (60/36/2/1/1)	tDSH(0.3)	LDMAO(1.5)、PEOOPE(6) StTMAC(1)
8	FA/StA/CHMA/GMA/NMAA/CHPMA (60/13/20/3/2/2)	tDSH(0.2)	PEOOE(6)、PEOPPO(1) DTDMAC(1)
9	FA/CHPMA/NMAA/VCL (72/5/3/20)	tDSH(0.2)	PEOOE(8)、PEOPPO(1)
10	FA/HEMA/NMAA/VCL (70/3/3/24)	DSH(0.2)	PEOOE(8)、PEOPPO(1) StTMAC(1)

【0104】ただし、表1中の略号は下記のとおりである。

【0105】EHMA：2-エチルヘキシルメタクリレート、

GMA：グリシジルメタクリレート、
CHPMA：3-クロロー-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、

DMAA：ジメチルアクリルアミド、

HE6P：イソシアネート基の1個がメチルエチルケトンオキシムでブロック化されたイソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、

PEPA：ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンメタクリレート、

tDSH：2, 4, 6-トリメチルノニルメルカプタン
(=t-ドデシルメルカプタン)、

DTDMAC：ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド。

【0106】 [布への処理方法] 上記のようにして得た

処理液T¹～T¹¹について、綿プロード布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを60重量%とした。ついで110℃で90秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間熱処理した。処理後の綿プロード布について撥水性、撥油性および湿摩擦耐久性を評価し、結果を表5にまとめた。

【0107】なお、撥水性はJIS L1092のスプレー法による撥水性ナンバー(表2参照)をもって表し、撥油性は下記表3に示す試験溶液を試料布の上、数カ所に液滴(径約4mm)を置き、30秒後の浸透状態により判定した(AATCC-TM118-1966)。撥油性の数字のうしろに「-」をつけたものは、性能がわずかに劣ることを示す。

【0108】さらに学振型摩擦試験機による湿摩擦耐久性については、JIS L0849-1967に準じて行い、摩擦前後の綿プロード布表面に、濃度の異なるイソプロピルアルコール(IPA)水溶液を1滴乗せて1分間放置し、液滴の保持が可能な最も高い濃度のIPA水溶液キットの撥水性値(表4)を記した。該撥水性値

の差が小さいものほど湿摩擦耐久性に優れることを示す。

【0109】

【表2】

撥水性ナンバー	状態
100	表面に付着湿潤がない
90	表面にわずかに付着湿潤を示す
80	表面に部分的に湿潤を示す
70	表面に湿潤を示す
50	表面全体に湿潤を示す
0	表裏両面が完全に湿潤を示す

10

【0110】

*

撥油性 ナンバー	試験溶液	表面張力 (dyne/cm, 25°C)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン/ヌジョール =35/65(重量部)の混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	-

【0111】

【表4】

40

湿摩擦前後の撥水性キット	
撥水性値	I P A / 水 (重量比)
11	100/0
10	90/10
9	80/20
8	70/30
7	60/40
6	50/50
5	40/60
4	30/70
3	20/80
2	10/90
1	0/100
0	1に及ばないもの

【0112】

50 【表5】

例	処理液	撥油性	撥水性	湿摩擦前	湿摩擦後
1	T ¹	6	100	11	7
2	T ²	5	100	11	7
3	T ³	6	100	11	8
4	T ⁴	6	100	11	7
5	T ⁵	7-	100	11	8
6	T ⁶	6	100	11	7
7	T ⁷	6	100	11	8
8	T ⁸	5	100	11	7
9	T ⁹	6	100	11	7
10	T ¹⁰	5	100	10	6
11	T ¹¹	2	70	3	0

【0113】

【発明の効果】本発明の方法で得られた撥水撥油剤用水分散型組成物は、重合補助溶剤である有機溶剤を使用せずに製造された環境上および作業上において有利な組成物である。また、本発明の撥水撥油剤用水分散型組成物*20

*は、特定の界面活性剤を選択して使用することにより、該補助溶剤を使用しなくても優れた撥水撥油性能および湿摩擦耐久性を示し、併用助剤や夾雑物が存在しても、エマルジョンの安定性の低下がなく、実用性に優れた撥水撥油性能を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H020 BA13

4J002 BB071 BC071 BD091 BG071
CH052 DE027 EC036 EC046
EC066 EN046 EN136 ES006
EV186 FD312 FD316 GH00
HA07
4J011 KA02 KA03 KA08 KA10 KA23
KA24 KB03 KB29
4J100 AA02Q AB02Q AB03Q AC03Q
AC03R AC04Q AC23Q AC23R
AC24Q AE44Q AG04Q AL03Q
AL04Q AL08P AL08Q AL09Q
AL10Q AM15Q AM17Q AM19Q
AM21Q AM43Q AQ20Q AQ26Q
AS02Q AS03Q AS07Q BA03P
BA03Q BA07Q BA11Q BA20P
BA34P BA59P BB12P BB13P
BC54Q BC65Q CA05 DA37
EA07 FA20 JA20